

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331089

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08L 23/02

(21)Application number : 06-127875

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1994

(72)Inventor : YAMADA TSUNEHISA  
OOHARA KAZUMINE  
SUGIURA MOTOYUKI  
OMURA HIROSHI

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND RESIN MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin-composition and molded product having excellent antistaticity, impact resistance and heat resistance while retaining the characteristics of the resin.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises (1) an antistatic thermoplastic resin, (2) a thermoplastic resin with multiphase structure and (3) a surfactant. The thermoplastic resin with multiphase structure is composed of an  $\alpha$ -olefin polymer (A segment) and a vinyl polymer (B segment), the A segment being composed of  $\alpha$ -olefin polymer fraction and polar vinyl polymer fraction. One party of the segments represents disperse phase as fine particles in the other. The surfactant is anionic or nonionic one. The melt viscosity ratio of the thermoplastic resin (1) to the graft copolymer with multiphase structure (2) is  $\geq 0.05$ . The other objective resin molded product useful for home appliances, etc., is obtained by molding this thermoplastic resin composition to a specified shape.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 3 1 0 8 9

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 101/00  
23/02

識別記号

L S Z  
L C C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 2 0 頁)

(21) 出願番号 特願平6-127875

(22) 出願日 平成6年(1994)6月9日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社  
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 山田 倫久

愛知県東海市加木屋町東大堀18-2

(72) 発明者 大原 一峰

愛知県知多郡武豊町字西門8

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102

(72) 発明者 大村 博

愛知県知多郡武豊町六貫山5-3-1

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び樹脂成形品

(57) 【要約】

【目的】 熱可塑性樹脂の特長を保持しつつ、良好な帯電防止性、耐衝撃性、耐熱性を有する熱可塑性樹脂組成物及び樹脂成形品を提供する。

【構成】 熱可塑性樹脂組成物は、帯電性を有する熱可塑性樹脂(1)と、多相構造熱可塑性樹脂(2)と、界面活性剤(3)とからなる。この多相構造熱可塑性樹脂は、 $\alpha$ -オレフィン系重合体(Aセグメント)とビニル系重合体(Bセグメント)とからなるもの、及びAセグメントが $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなるものがある。そして、一方のセグメントが他方のセグメント中に微細な粒子として分散相を形成している。界面活性剤(3)はアニオン系又はノニオン系である。前記熱可塑性樹脂(1)/多相構造グラフト共重合体(2)の熔融粘度比は0.05以上である。この熱可塑性樹脂組成物を用いて所定形状に成形することにより、家電製品等の樹脂成形品が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 帯電性を有する熱可塑性樹脂、

(2)  $\alpha$ -オレフィン系重合体セグメントと、ビニル系重合体セグメントとが化学的に結合した共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂、及び(3) アニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤からなり、前記成分(2)に対する成分(1)の溶融粘度比が0.05以上である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性樹脂(2)が $\alpha$ -オレフィン系重合体部分及び極性ビニル系重合体部分からなる共重合体セグメントと、ビニル系重合体セグメントとが化学的に結合した共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物を所定形状に成形してなる樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は電化製品や自動車部品等に利用され、特に帯電防止性に優れた熱可塑性樹脂組成物及び樹脂成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に合成樹脂は帯電しやすく、帯電によりほこりや汚れを吸着したり、IC回路がこわれる等の問題を抱えている。このような合成樹脂の帯電を防止するために、従来から帯電防止性樹脂組成物が提案されている。例えば $\alpha$ -オレフィン系樹脂に界面活性剤を添加したもの、界面活性剤と $\alpha$ -モノグリセリドを併用したもの、また界面活性剤と高級アルコールを併用したもの等がある(特開昭48-54155号、特開平2-302453号、特開平3-139591号公報等)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの樹脂組成物は成形後初期の段階での帯電防止性が不十分であった。また、初期性能の良いものは性能の持続性がなく、これを解決するためには界面活性剤を多量に添加しなければならなくなる。このため、成形品の物性を損なったり、表面にベタツキが発生して外観が不良になったりする等の問題があった。

【0004】この発明は、このような従来技術の問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、成形後初期の段階での帯電防止性及びその持続性を向上させることができる熱可塑性樹脂組成物及び樹脂成形品を提供することにある。また、他の目的は熱可塑性樹脂が有する耐衝撃性等の機械的物性、耐熱性、成形性等の物性を損なったり、成形品の表面にベタツキを発生させず、成形品の外観を良好に保持できる熱可塑性樹脂

組成物及び樹脂成形品を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、第1の発明の熱可塑性樹脂組成物では、(1) 帯電性を有する熱可塑性樹脂、(2)  $\alpha$ -オレフィン系重合体セグメント(以下Aセグメントとも称する)と、ビニル系重合体セグメント(以下Bセグメントとも称する)とが化学的に結合した共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂、及び(3) アニオン系又はノニオン系界面活性剤からなり、前記成分(2)に対する成分

(1)の溶融粘度比が0.05以上であるものである。

【0006】また、第2の発明では、第1の発明において、前記熱可塑性樹脂(2)が $\alpha$ -オレフィン系重合体部分及び極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体セグメントと、ビニル系重合体セグメントとが化学的に結合した共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂であるものである。

【0007】さらに、第3の発明の樹脂成形品では、第1又は第2の発明の熱可塑性樹脂組成物を所定形状に成形したことを特徴とする。以下に、この発明について詳細に説明する。

【0008】この発明で用いる帯電性を有する熱可塑性樹脂(1)とは、表面固有抵抗値が $10^{13}\Omega$ 以上のエンジニアリングプラスチック、ビニル系重合体又は共重合体、オレフィン系重合体等の熱可塑性樹脂をいう。エンジニアリングプラスチックとしては具体的には、例えばポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリアリレート樹脂等を挙げることができる。

【0009】ポリアミド樹脂としては、例えばナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4・6等のような脂肪族系ポリアミド樹脂；ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミドのような芳香族ポリアミド樹脂及びそれらの変性物又はそれらの混合物等が挙げられる。特に好ましいポリアミド樹脂は、ナイロン6、ナイロン6・6等である。

【0010】ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば下記一般式1で示されるフェノール化合物をカップリング触媒を用い、酸素又は酸素含有ガスで酸化重合せしめて得られる重合体が挙げられる。

## 【0011】

## 【化1】



【0012】式中、 $R_1 \sim R_5$  は水素、ハロゲン原子、炭化水素基、もしくは置換炭化水素基から選ばれたものであり、そのうち必ず1個は水素原子である。上記化1における $R_1 \sim R_5$  の具体例としては、水素、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニルエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル等が挙げられる。

【0013】上記一般式化1で示される化合物の具体例としては、フェノール；*o*、*m*又は*p*-クレゾール；2，6-、2，5-、2，4-又は3，5-ジメチルフェノール；2-メチル-6-フェニルフェノール；2，6-ジフェニルフェノール；2，6-ジメチルフェノール；2-メチル-6-エチルフェノール；2，3，5-、2，3，6-及び2，4，6-トリメチルフェノール等が挙げられる。これらのフェノール化合物は1種又は2種以上を併用することもできる。

【0014】また、上記一般式化1以外のフェノール化合物、例えばビスフェノールA；テトラプロモビスフェノールA；レゾルシン；ハイドロキノン等のような二価フェノール類と上記一般式化1のフェノール化合物との共重合体でもよい。

【0015】また、ポリフェニレンエーテル樹脂はスチレン系樹脂を含んでいてもかまわない。スチレン系樹脂としては、ポリスチレン；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン；ポリ-p-メチルスチレン等の単独重合体及びブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等各種ゴムで変性されたハイインパクトポリスチレン；スチレン-無水マレイン酸共重合体；スチレン-アクリロニトリル共重合体；スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。これらのスチレン系樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して0～95重量%の範囲で混合されるのが好ましい。

【0016】芳香族ポリエステル樹脂としては、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸（あるいはそのエステル形成性誘導体）とジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないし共重合体である。

【0017】ここでいう芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸；イソフタル酸；フタル酸；2，6-ナフ

4

タレンジカルボン酸；1，5-ナフタレンジカルボン酸；ビス（*p*-カルボキシフェニル）メタン；アントラセンジカルボン酸；4，4'-ジフェニルカルボン酸；4，4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸；1，2-ビス（フェノキシ）エタン-4，4'-ジカルボン酸あるいはそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0018】また、ジオール成分としては、炭素数2～10の脂肪族ジオールすなわちエチレングリコール；プロピレングリコール；1，4-ブタンジオール；ネオペンチルグリコール；1，5-ペンタンジオール；1，6-ヘキサジオール；デカメチレングリコール；シクロヘキサジオール等、あるいは分子量400～6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール；ポリ-1，3-プロピレングリコール；ポリテトラメチレングリコール等、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0019】この発明で使用される好ましい芳香族ポリエステルとしては、具体的にはポリエチレンテレフタレート；ポリプロピレンテレフタレート；ポリブチレンテレフタレート；ポリヘキサメチレンテレフタレート；ポリエチレン-2，6-ナフタレート；ポリエチレン-1，2-ビス（フェノキシ）エタン-4，4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。さらに好ましくは、ポリエチレンテレフタレート；ポリブチレンテレフタレートである。

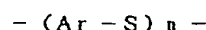
【0020】ポリカーボネート樹脂としては、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-プロパン（通称ビスフェノール）をはじめとする4，4'-ジオキシジアリールアルカン系ポリカーボネートであるが、その中でも特に4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-プロパンのポリカーボネートで、数平均分子量15，000～80，000のものが好ましい。

【0021】ポリオキシメチレン樹脂としては、例えばホルムアルデヒド単量体又はその3量体（トリオキサン）もしくは4量体（テトラオキサン）等の環状オリゴマーを原料として製造された実質的にオキシメチレン単位のみから成るオキシメチレンホモポリマー及び上記原料とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、1，3-ジオキサラン、グリコールのホモマー、ジグリコールのホモマー等の環状エーテルとから製造されたオキシメチレン単位とC2以上のオキシアルキレン単位とから成るオキシメチレンコポリマーを包含する。

【0022】ポリアリーレンサルファイド樹脂としては、例えば下記一般式化2にて表される重合体が挙げられる。

【0023】

【化2】



【0024】ここで-Ar-は例えば、下記一般式化5

5

〜化10等で示される少なくとも一つの炭素6員環を含む二価の芳香族残基であり、さらに各芳香族環に、F、C、I、Br、CH等の置換基が導入されることもある。

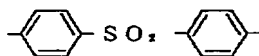
【0025】

【化3】



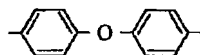
【0026】

【化4】



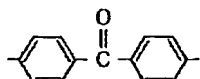
【0027】

【化5】



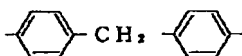
【0028】

【化6】



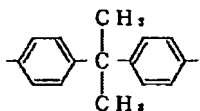
【0029】

【化7】



【0030】

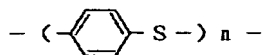
【化8】



【0031】特に、代表的なポリアリーレンサルファイドは、下記一般式化9にて表されるポリフェニレンサルファイド（以下PPSと称する）である。

【0032】

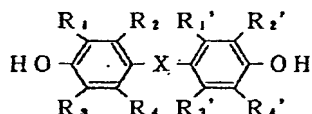
【化9】



【0033】ポリアリーレート樹脂としては、例えば下記一般式化10で示されるビスフェノール類とテレフタル酸、若しくはイソフタル酸のいずれか又は双方の酸から得られるポリエステルが挙げられる。

【0034】

【化10】



【0035】式中、Xは−O−、−S−、−SO<sub>2</sub>−、−CO−又は炭素数1〜10の炭化水素基から成る群か

6

ら選択され、R<sub>1</sub>〜R<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>'及びR<sub>4</sub>'は水素原子、ハロゲン原子及び炭化水素基から成る群から選択された基を示す。Xが炭素数1〜10の炭化水素基を示す場合、アルキレン基、分岐のアルキル基、ハロゲン置換アルキル基等が含まれる。好ましい炭化水素基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプロピリデン、シクロヘキシルメチレン、クロルエチレン基等が、好ましくはイソプロピリデン基が挙げられる。また、R<sub>1</sub>〜R<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>'及びR<sub>4</sub>'が炭化水素基を示す場合、該炭化水素基としては好ましくはアルキル基、特に好ましくは低級アルキル基が挙げられる。

【0036】かかるビスフェノール類としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-n-ブタン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2-トリクロルエタン等が挙げられる。

【0037】なかでも2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、すなわちビスフェノールA又は4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンすなわちビスフェノールSが最も好ましい。一方、テレフタル酸、イソフタル酸はそれぞれ単独で、又は併用して使用される。またこれらのポリアリーレート樹脂は、分子量が5, 000〜70, 000のものが好ましい。

【0038】本発明にて使用される熱可塑性樹脂(1)としてのビニル系重合体とは、後で述べるグラフト共重合体やブロック共重合体で使用する例えばビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体、ビニルエステル単量体、ハロゲン化ビニル単量体等のビニル単量体の少なくとも1種以上を重合して得られる重合体又は共重合体のことであり、これらの重合体のゴム強化物(例えばゴム強化ポリスチレンやABS樹脂等)も含まれる。

【0039】上記ABS樹脂は、共役ジエン系ゴムの存在下で、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物から選択された2種以上の化合物を重合させて得られるグラフト共重合体(a)である。また、必要に応じてシアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物から選択された2種以上の化合物を重合して得られる共重合体(b)を含有することがで

きる。

【0040】グラフト共重合体(a)における共役ジェン系ゴムと上述の化合物との組成比は特に制限はないが、共役ジェン系ゴム5~80重量%、上述の化合物95~20重量%の組成比が好ましい。また、上述の化合物の組成比は、シアン化ビニル化合物0~30重量%、芳香族ビニル化合物30~80重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物0~70重量%であることが好ましい。なお、共役ジェン系ゴムの粒子径は特に制限はないが、0.05~1 $\mu$ mのものが好ましい。共重合体(b)の上述の化合物の組成比は、シアン化ビニル化合物0~30重量%、芳香族ビニル化合物50~90重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物0~40重量%であることが好ましい。共重合体(b)の固有粘度[30℃、ジメチルホルムアミド(DMF)]にも特に制限はないが、0.25~1.0が好ましい。

【0041】共役ジェン系ゴムとしては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等を挙げることができる。シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等を、芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン等を、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等を挙げることができる。

【0042】ABS樹脂の製造法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法、乳化-懸濁重合法等を挙げることができる。さらに、熱可塑性樹脂(1)としてのオレフィン系重合体は、後で述べるグラフト共重合体を構成する低密度、中密度、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン等の単独重合体、エチレン系共重合体、及びプロピレン系共重合体のことである。

【0043】このプロピレン系重合体は、結晶性のポリプロピレンであって、プロピレン単独重合体及びプロピレンを主体とする他の $\alpha$ -オレフィン又は極性エチレン系不飽和単量体との共重合体である。これらの単独重合体又は共重合体において、プロピレンを75重量%以上含有することが望ましい。

【0044】具体的には例えば、アイソタクチックポリプロピレン、結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体、結晶性プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が代表的なものである。これらのプロピレン系重合体は、混合使用することもできる。またプロピレン系重合体の性質を損なわない範囲で他の重合体を混合使用することもできる。

【0045】この発明でいう多相構造熱可塑性樹脂

(2)とは、オレフィン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが化学的に結合した構造の共重合体であり、具体的には多相構造ブロック共重合体や多相構造グラフト共重合体が挙げられる。なかでも、多相構造グラフト共重合体は、界面活性剤との相互作用が良好であるために好ましい。そして、この多相構造熱可塑性樹脂(2)を構成するAセグメント又はBセグメントのマトリックス中に、Bセグメント又はAセグメントが微細な粒子として分散している。通常、この分散粒子は球状に均一分散しているが、その形状はそれに限定されず、粒状、楕円形状等であってもよい。

【0046】分散している重合体の粒子径は、好ましくは0.001~10 $\mu$ m、さらに好ましくは0.01~5 $\mu$ mである。分散樹脂の粒子径が0.001 $\mu$ m未満の場合あるいは10 $\mu$ mを越える場合、帯電性を有する熱可塑性樹脂(1)にブレンドしたときの分散性が悪く、例えば外観の悪化、耐衝撃性の低下が生ずるため好ましくない。

【0047】この発明における多相構造グラフト共重合体(2)のBセグメントを構成するビニル系重合体の数平均重合度は、通常5~5,000、好ましくは10~1,000の範囲である。さらに好ましくは、10~600の範囲である。数平均重合度が5未満であると、熱可塑性樹脂組成物(1)との相溶性が悪くなり好ましくない。また、数平均重合度が5,000を越えると、熔融粘度が高く、成形性が低下したり、表面光沢が低下するので好ましくない。

【0048】前記多相構造グラフト共重合体(2)中のAセグメントを構成する $\alpha$ -オレフィン系重合体とは、 $\alpha$ -オレフィン系重合体又は $\alpha$ -オレフィン系共重合体を意味する。その例として、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等の単独重合体、及びエチレン系共重合体又はプロピレン系共重合体等の $\alpha$ -オレフィン系共重合体を挙げることができる。

【0049】前記多相構造グラフト共重合体(2)のAセグメントを構成する $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体を形成する $\alpha$ -オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1類等が挙げられる。

【0050】 $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体における極性ビニル系単量体としては、 $\alpha$ -オレフィン系単量体と共重合可能なビニル基を持った単量体である。その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン2,3-ジカルボン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソ

ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、等の  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルのエステル等の不飽和グリシジル基単量体等が挙げられる。

【0051】 $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体の  $\alpha$ -オレフィン系単量体と極性ビニル系単量体との比は特に制限はないが、極性ビニル系単量体が 1 重量%以上 80 重量%以下が好ましい。極性ビニル系単量体部分が 1 重量%未満であると、界面活性剤との相互作用が弱くなり、帯電防止性能の持続性発現に悪影響がでることがある。極性ビニル系単量体部分が 80 重量%を越えると界面活性剤との相互作用が強くなり、帯電防止性能の初期性能及び持続性の両面で悪影響がでることがある。

【0052】 $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体の具体例として、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸 *n*-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸 2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチルエチル、エチレン-メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸 *n*-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸 2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、又はそのケン化物、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等が挙げられる。これらの  $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体は、混合して使用することもできる。

【0053】この発明における多相構造グラフト共重合体 (2) 中のビニル系重合体とは、ビニル系重合体又はビニル系共重合体を意味する。このビニル系重合体を構成するビニル単量体としては具体的には、ビニル芳香族単量体、例えばスチレン；核置換スチレン、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン； $\alpha$ -置換スチレン例えば  $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン；(メタ)アクリル酸エステル単量体、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)ア

クリル酸と炭素数 1~20 のアルキルエステル、(メタ)アクリル酸とエチレングリコール又はポリエチレングリコールとのエステル(メタ)アクリル酸とメトキシポリエチレングリコールとのエステル；(メタ)アクリロニトリル；ビニルエステル単量体、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の単量体を挙げることができる。

【0054】また、ハロゲン化ビニルないしビニリデン(特に、塩化ビニル、塩化ビニリデン)、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾール、フェニルないしシクロヘキシル等のマレイミド、その他のビニル型単量体も使用することができる。これらの単量体は 1 種又は 2 種以上が用いられる。前記多相構造グラフト共重合体 (2) 中の A セグメントが  $\alpha$ -オレフィン系重合体のみからなる場合、B セグメントを構成するビニル系重合体を形成する単量体には極性ビニル系単量体が含まれている方が望ましい。

【0055】この発明における多相構造グラフト共重合体 (2) は、A セグメントが通常 5~99 重量%、好ましくは 20~95 重量%から成るものである。従って、B セグメントは通常 95~1 重量%、好ましくは 80~5 重量%である。A セグメントが 5 重量%未満であると、成形物表面への配向量が少なくなり帯電防止性が不十分になる。A セグメントが 99 重量%を越えると、界面活性剤との相互作用が少なくなり、帯電防止性能の持続性が不十分になる。

【0056】次に、この発明で用いる界面活性剤 (3) のアニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤は、特に制限されないが、より優れた帯電防止性能を発現させるためには、アニオン系界面活性剤では下記一般式化 11 から化 17 で示される界面活性剤が好ましい。すなわち、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルコールエチレングリコール付加物硫酸エステル塩、高級アルコール燐酸エステル塩、高級アルコールエチレングリコール付加物燐酸エステル塩等が好ましい。

【0057】

【化 11】



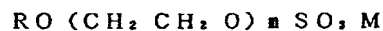
【0058】

【化 12】



【0059】

【化 13】



【0060】

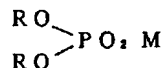
【化 14】



【0061】

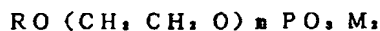
【化 15】





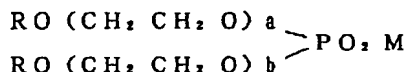
【0062】

【化16】



【0063】

【化17】



【0064】（式中MはNa又はKであり、Rは炭素数8から22のアルキル基、 $m=1$ から20の整数、 $a \geq 0$ 、 $b \geq 0$ で $a+b$ は2から30の整数である。）

これらの界面活性剤は熱可塑性樹脂組成物の帯電防止性と耐熱性とをバランス良く発揮させることができる。これら一般式化11から化17中の成分におけるアルキル基の炭素数が22より大きいと、帯電防止能が劣るため好ましくない。一方、炭素数が8より小さいと成形物表面にべたつきが生じるため実用的でない。

【0065】一般式化11から化17中のRは炭素数8～22のアルキル基で、特に炭素数12～18のドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、オレイル基等が好ましい。一般式化13及び化16中の $m$ は1～20の整数であるが、特に2～15の範囲が好ましい。また、化17中の $a$ 、 $b$ は $a \geq 0$ 、 $b \geq 0$ で $a+b$ は2から30の整数であるが、特に2～15が好ましい。

【0066】前記一般式化11から化17で示されるアニオン系界面活性剤のうち、特に一般式化11、化12及び化14が熱可塑性樹脂組成物の帯電防止性と耐熱性とを効果的に発現させるために好ましい。

【0067】次に、ノニオン系界面活性剤も、熱可塑性樹脂組成物の帯電防止性と耐熱性とを発現させるためのものである。このノニオン系界面活性剤としては、高級アルコールのエチレンオキサイド（EO）付加物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル等が好ましい。また、これらの界面活性剤と、 $\alpha$ -モノグリセリド、高級アルコール等を併用しても良い。なお、これらノニオン系界面活性剤と前記アニオン系界面活性剤は併用しても良い。ちなみに、カチオン系界面活性剤は耐熱性が低いので、この発明では不適当である。

【0068】この発明における多相構造熱可塑性樹脂（2）を製造する際のグラフト化法は、一般に知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。なぜなら、グラフト効率がよく、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

【0069】次に、本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造

方法を具体的に詳述する。すなわち、 $\alpha$ -オレフィン系重合体粒子、又は $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体粒子100重量部を水に懸濁せしめ、別に少なくとも1種のビニル系単量体1～400重量部に、下記一般式化18又は化19で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を該ビニル系単量体100重量部に対して0.1～20重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃である重合開始剤をビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部とを溶解せしめた溶液を加える。

【0070】次に、重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及び重合開始剤を前記重合体又は共重合体粒子中に含浸せしめ、その含浸率が初めの50重量%以上に達したとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル系単量体及びラジカル重合性有機過酸化物とを前記重合体又は共重合体粒子中で重合又は共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。ここでグラフト化前駆体とは、 $\alpha$ -オレフィン系重合体粒子中又は、 $\alpha$ -オレフィン系重合体部分と極性ビニル系重合体部分とからなる共重合体粒子中にビニル系単量体とラジカル共重合性有機過酸化物とが共重合した共重合体、すなわちペルオキシド基がペンダントしたビニル系共重合体が存在しているものをいう。このグラフト化前駆体を100～300℃で熔融混練することによりAセグメントと、Bセグメントとがグラフト化して、多相構造グラフト共重合体（2）が得られる。

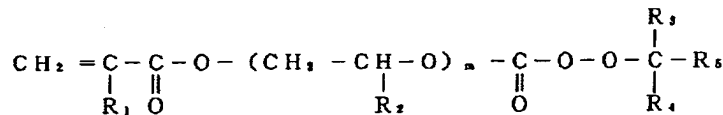
【0071】しかしながらグラフト化前駆体は、必ずしも帯電性を有する熱可塑性樹脂（1）に混合する前に熔融混練してなくてもよい。すなわち、このグラフト化前駆体を直接帯電性を有する熱可塑性樹脂（1）と共に熔融混合してもよい。なぜなら、熔融混練によってグラフト化前駆体はグラフト共重合体となるからである。また、界面活性剤と共に熔融混練してグラフト化しても良い。

【0072】なお、グラフト化前駆体に、別にAセグメントと同じ重合体又はBセグメントと同じ重合体を混合し、熔融下に混練しても多相構造熱可塑性樹脂（2）を得ることもできる。さらに上記重合過程においてビニル単量体を用いずにグラフト化前駆体を合成し、グラフト化前駆体とビニル単量体を混合し、熔融混練しても本発明における多相構造熱可塑性樹脂（2）を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆体を熔融混練して得られた多相構造熱可塑性樹脂（2）である。

【0073】このようにして得られた多相構造熱可塑性樹脂（2）と帯電性を有する熱可塑性樹脂（1）と、特定の界面活性剤（3）を熔融混練することにより本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。ただし、ここで成分

(1) / 成分 (2) の熔融粘度比は同条件で測定した場合 0.05 以上でなければならない。この比が 0.05 より小さい場合、樹脂成形品の表面近傍に多相構造熱可塑性樹脂と界面活性剤が殆ど存在しなくなり、帯電防止性が不十分になる。さらに好ましくは成分 (1) / 成分 (2) の熔融粘度比が 0.5 以上であった方がよい。最も好ましくは 1 以上であった方がよい。

【0074】多相構造熱可塑性樹脂及び界面活性剤が成\*



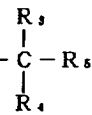
【0077】式中、R<sub>1</sub> は水素原子又は炭素数 1～2 のアルキル基、R<sub>2</sub> は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、R<sub>5</sub> は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。※

\* 形品の表面近傍へ配向する度合いは X 線光電子分光分析装置 (ESCA)、赤外線吸収スペクトルによる分析法 (IR 法) 等による表面分析によって確認する事ができる。

【0075】前記一般式化 18 で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0076】

【化 18】

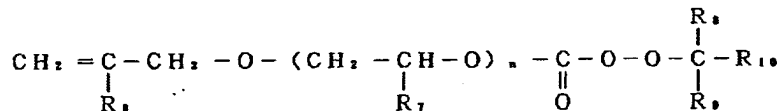


※ m は 1 又は 2 である。

【0078】また、前記一般式化 19 で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0079】

【化 19】



【0080】式中、R<sub>6</sub> は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基、R<sub>7</sub> は水素原子又はメチル基、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、R<sub>10</sub> は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。n は 0、1 又は 2 である。

【0081】好ましくは、t-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシアリルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタリルカーボネートである。

【0082】この発明の熱可塑性樹脂組成物における多相構造熱可塑性樹脂 (2) の重量割合は 0.1～50 重量% が好ましい。さらに好ましくは 0.5～30 重量% である。多相構造熱可塑性樹脂が 0.1 重量% 未満であると帯電防止性能が不十分であり、また 50 重量% を越えると帯電性を有する熱可塑性樹脂 (1) の性能から逸脱するため、好ましくない。

【0083】この発明において帯電性を有する熱可塑性樹脂 (1) と多相構造熱可塑性樹脂 (2) の混合物と、界面活性剤 (3) との重量比は好ましくは 99.99 : 0.01～95 : 5、さらに好ましくは 99.97 : 0.03～98 : 2 である。界面活性剤 (3) が 0.01 重量% 未満であると帯電防止効果が不十分であり、また 5 重量% を越えると成形品の表面状態が悪くなり、その外観を損なう場合がある。

【0084】この発明の熱可塑性樹脂組成物は、温度 150～350℃ で熔融・混合することによって製造される。上記温度が 150℃ 未満の場合、熔融が不完全であ

ったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また 350℃ を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり好ましくない。

【0085】熔融・混合する方法としては、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。この発明では、更にその目的を達成できる範囲内において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、金属粉、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック等の添加剤等を添加しても差し支えない。

【0086】この発明における帯電性を有する熱可塑性樹脂 (1)、多相構造熱可塑性樹脂 (2) 及び界面活性剤 (3) から成る熱可塑性樹脂組成物は機械的物性、成形加工性、耐衝撃性、及び帯電防止性に優れるため、様々な用途に使用が可能である。例えば、家電製品の本体、雑貨品の容器、自動車用部品、建築用部材等に利用できる。

【0087】

【作用】第 1 の発明では、通常多相構造熱可塑性樹脂 (2) は、この熱可塑性樹脂 (2) を構成する A セグメントが B セグメントの相溶性を制御するため、帯電性を有する熱可塑性樹脂 (1) にある程度均一分散される。第 2 の発明では、逆に熱可塑性樹脂 (2) の B セグメントが A セグメントの相溶性を制御して、熱可塑性樹脂 (1) に均一分散される。そして、この熱可塑性樹脂組成物を射出成形法等によって成形すると、帯電性を有す

る熱可塑性樹脂(1)と多相構造熱可塑性樹脂(2)の相対的な粘性の関係から、成形品の表面近傍にも多相構造熱可塑性樹脂(2)が配向する。

【0088】しかも、多相構造熱可塑性樹脂(2)のAセグメント又はBセグメントと界面活性剤(3)との間には官能基等によって相互作用が働いている。このため、成形時に多相構造熱可塑性樹脂(2)が表面近傍に配向するとき界面活性剤(3)も同時に配向する。そのため、従来問題になっていた成形直後の帯電防止性能の不良を解決することができる。また、その帯電防止性能の持続性、ベタツキ等の問題も、官能基等の相互作用によって表面への界面活性剤(3)のゆっくりした移行(スローリリース)が行われるため解決することができる。

【0089】このように、熱可塑性樹脂組成物は、多相構造熱可塑性樹脂(2)が界面活性剤(3)の移行量を調節するため帯電防止性能に優れたものとなる。第3の発明では、樹脂成形品がそれぞれ第1の発明及び第2の発明の熱可塑性樹脂組成物を、例えば射出成形法等の成形法により所定形状に成形することによって得られ、熱可塑性樹脂組成物の持つ物性が有効に発揮される。

#### 【0090】

【実施例】以下に参考例、実施例及び比較例を挙げて、この発明をさらに具体的に説明する。

(参考例1、多相構造グラフト共重合体(2A)の製造)容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にエチレン-酢酸ビニル共重合体「NUC3150」(商品名、日本ユニカー製、酢酸ビニル20%含有)800gを入れ、攪拌・分散した。別に、重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「ナイパーB」(商品名、日本油脂(株)製)1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネー

ト4gをビニル単量体としてのステアリルメタクリレート200gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入・攪拌した。

【0091】次いで、オートクレーブを60~65℃に昇温し、2時間攪拌することにより重合開始剤、ラジカル重合性有機過酸化物及びビニル単量体をエチレン-酢酸ビニル共重合体中に含浸させた。次いで、含浸されたビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及び重合開始剤の合計量が初めの50重量%以上になっていることを確認した後、温度を80~85℃に上げ、その温度で4時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体(A)を得た。このグラフト化前駆体(A)のステアリルメタクリレート重合体をテトラヒドロフランで抽出し、GPCにより数平均重合度を測定したところ、700であった。

【0092】次いで、このグラフト化前駆体(A)をラボプラストミル-軸押出機(株)東洋精機製作所製)で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることにより多相構造グラフト共重合体(2A)を得た。

【0093】この多相構造グラフト共重合体(2A)を走査型電子顕微鏡「JEOLEJ SMT300」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径0.3~0.4μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造グラフト共重合体であった。

【0094】なおこのとき、ステアリルメタクリレート重合体のグラフト効率は75重量%であった。

(参考例2~8、多相構造グラフト共重合体(2B~2H)の製造)参考例1と同様の操作で、Aセグメント又はBセグメントの種類を変え、表1に示す多相構造グラフト共重合体(2B~2H)を得た。

【0095】多相構造グラフト共重合体の仕込組成及び重合結果を表1に示した。

#### 【0096】

【表1】

参考例	仕込組成 (重量部)			粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	グラフト 効率 (%)	数平均 重合度
グラフト 共重合体 2 A	BVA(NUC3150) 80	SMA 20		0.3 ~ 0.4	75	500
グラフト 共重合体 2 B	BGMA 70	St 20	SMA 10	0.2 ~ 0.3	73	550
グラフト 共重合体 2 C	B/EA/MAN 70	St 20	MMA 10	0.2 ~ 0.3	77	550
グラフト 共重合体 2 D	EVAL 80	BMA 20		0.2 ~ 0.3	75	500
グラフト 共重合体 2 E	BAA 70	LMA 30		0.3 ~ 0.4	70	500
グラフト 共重合体 2 F	BEA 70	SA 30		0.3 ~ 0.4	70	500
グラフト 共重合体 2 G	PP 70	St 20	PEGMA 10	0.2 ~ 0.3	70	500
グラフト 共重合体 2 H	PP/PE 70	St 20	MAA 10	0.2 ~ 0.3	77	550

【0097】なお、表1中の略号は次の共重合体及び単量体を示す。

EVA (NUC3150) : エチレンービニルアセテート共重合体、酢酸ビニル20%含有 (商品名: 日本ユニカー (株) 社製)

EGMA : エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリレート15%含有

E/EA/MAN : エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体、エチルアクリレート15%、無水マレイン酸3%含有

EVAL : エチレンービニルアルコール共重合体、ビニルアルコール20%含有

EAA : エチレンーアクリル酸共重合体、アクリル酸15%含有

EEA : エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチルアクリレート25%含有 (商品名、日石レクスロンEEA、A4250)

PP : ポリプロピレン

PP/PE : プロピレンーエチレン共重合体

St : スチレン

MMA : メチルメタクリレート

MAA : メタクリル酸

SMA : ステアリルメタクリレート

BMA : ブチルメタクリレート

LMA : ラウリルメタクリレート

SA : ステアリルアクリレート

PEGMA : ポリエチレングリコールメタクリレート (商品名: プレンマーPE-200: 日本油脂 (株) 製)

(実施例1~22) プロピレン系重合体 (1) 「日石ポリプロJ150G」 (商品名、日本石油化学 (株) 製) と、参考例1~7で得た多相構造グラフト共重合体 (2A) ~ (2H) 及び界面活性剤を表2に示す割合で熔融混合した。

【0098】グラフト共重合体とポリプロピレンの熔融粘度は (株) 東洋精機社製「キャピログラフPH1B」を用いて測定した。熔融混合の方法は、各樹脂のペレットをドライブレンドした後、シリンダー温度230℃に設定されたスクリー径30mmの同軸方向二軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂は射出成形によって試験片を作成した。試験片の大きさは次のようである。

【0099】アイゾット衝撃試験片 13mm×65mm×6mm (ノッチ付き)

荷重たわみ温度試験片 13mm×130mm×6mm

表面固有抵抗値測定試験片 88mm×88mm×3mm

なお、試験法は次のようである。

(1) アイゾット衝撃値 (ノッチ付き) : JIS K7110

(2) 加重たわみ温度 : JIS K7207

(3) 表面固有抵抗値 : 50%RH 条件下で24時間調湿した試験片を、柴山化学器械製作所 (株) 製電気伝導度測定装置SS-608Hを用いて測定した。

(4) 外観 : 表面固有抵抗値測定用試験片の外観を次の基準で観察した。

【0100】○: 良好、×: ベタツキ有り又は変色有り 結果を表2及び表3に示した。

【0101】

【表2】

実施例番号	1	2	3	4	5	6
ポリプロピレン (重量%)	90	80	60	95	95	95
グラフト共重合体 2 A (重量%)	10	20	40			
グラフト共重合体 2 B (重量%)				5		
グラフト共重合体 2 C (重量%)					5	
グラフト共重合体 2 D (重量%)						5
グラフト共重合体 2 E (重量%)						
グラフト共重合体 2 F (重量%)						
グラフト共重合体 2 G (重量%)						
グラフト共重合体 2 H (重量%)						
界面活性剤 A B (重量%)	0.2	0.2	0.1	0.5	0.3	0.5
モノグリセリド (重量%)			0.1			0.1
ポリプロピレン / グラフト 共重合体粘度比	3.60	3.60	3.60	0.07	0.08	0.10
747/711 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40 °C	30 16	46 22	55 30	27 10	32 13	28 12
荷重たわみ (°C) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	108	107	107	110	109	110
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	1.5 2.9	1.7 1.6	1.7 1.7	1.5 1.9	1.9 1.9	1.6 2.0
外観	○	○	○	○	○	○

【0102】

【表3】

実施例番号	7	8	9	10	11
ポリプロピレン (重量%)	95	95	95	95	95
グラフト共重合体 2 A (重量%)					
グラフト共重合体 2 B (重量%)					
グラフト共重合体 2 C (重量%)					
グラフト共重合体 2 D (重量%)					
グラフト共重合体 2 E (重量%)	5				
グラフト共重合体 2 F (重量%)		5			
グラフト共重合体 2 G (重量%)			5		
グラフト共重合体 2 H (重量%)				5	
ブロック共重合体 (重量%)					5
界面活性剤 A (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
モノグリセリド (重量%)	0.1			0.2	0.2
ポリプロピレン / グラフト 共重合体粘度比	0.09	0.12	0.23	0.55	0.3
71ゾット 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40 °C	29 12	28 12	3.0 -	5.0 3.0	50 35
荷重たわみ (°C) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	110	108	109	110	106
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	1.7 2.2	1.9 2.3	1.8 2.3	1.9 2.3	10.1 22.5
外観	○	○	○	○	○

【0103】なお、表中の略号は次の化合物を示す。

グラフト共重合体：マレイン化SEBS（商品名、タフ  
テックN1913：旭化成（株）製）

界面活性剤 A：ポリエチレングリコールステアリルエ  
ーテル

界面活性剤 B：ポリエチレングリコールラウリルエ  
ーテル

モノグリセリド：α-ステアリン酸モノグリセリド

また、界面活性剤を下記の物に変えた結果を表4及び表  
10 5に示す。

界面活性剤 C：テトラデシルスルホン酸ナトリウム

界面活性剤 D：ソジウムラウリルサルフェート

界面活性剤 E：ソジウムステアリルサルフェート

【0104】

【表4】

実施例番号	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
ポリプロピレン (重量%)	90	80	60	95	95	95
グラフト共重合体 2 A (重量%)	10	20	40			
グラフト共重合体 2 B (重量%)				5		
グラフト共重合体 2 C (重量%)					5	
グラフト共重合体 2 D (重量%)						5
グラフト共重合体 2 E (重量%)						
グラフト共重合体 2 F (重量%)						
グラフト共重合体 2 G (重量%)						
グラフト共重合体 2 H (重量%)						
界面活性剤 C D E (重量%)	0.2	0.2	0.1 0.1	0.5	0.3	0.4
ポリプロピレン / グラフト 共重合体粘度比	3.60	3.60	3.60	0.07	0.08	0.10
ティンクト 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40 °C	30 16	46 22	55 30	27 10	32 13	28 12
荷重たわみ (°C) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	108	107	107	110	109	110
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	1.0 2.4	1.2 1.1	1.2 1.2	1.0 1.4	1.6 1.8	1.1 1.5
外観	○	○	○	○	○	○

【0105】

【表5】

実施例番号	18	19	20	21	22
ポリプロピレン (重量%)	95	95	95	95	95
グラフト共重合体 2A (重量%)					
グラフト共重合体 2B (重量%)					
グラフト共重合体 2C (重量%)					
グラフト共重合体 2D (重量%)					
グラフト共重合体 2E (重量%)	5				
グラフト共重合体 2F (重量%)		5			
グラフト共重合体 2G (重量%)			5		
グラフト共重合体 2H (重量%)				5	
ブロック共重合体 (重量%)					5
界面活性剤 C D E (重量%)	0.1 0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリプロピレン / グラフト 共重合体粘度比	0.09	0.12	0.23	0.55	0.55
71/71 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40℃	29 12	28 12	3.0 -	5.0 3.0	5.0 3.0
荷重たわみ (℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	110	108	109	110	110
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	1.2 1.7	1.5 1.7	1.3 1.8	1.4 1.8	11.0 25.5
外観	○	○	○	○	○

【0106】表2～5に示したように、ポリプロピレンにグラフト共重合体又はブロック共重合体及び所定の界面活性剤を配合した実施例1～22の熱可塑性樹脂組成物は、表面固有抵抗値が低く、帯電防止性に優れるとともに、耐衝撃性や耐熱性に優れ、しかも成形品表面にベタツキがなく外観に優れている。

(比較例1～16) 上記実施例の多相構造グラフト共重合体(2A)～(2H)を用いない例、プロピレン系重合体(1)/多相構造グラフト共重合体(2)の熔融粘度比が0.05未満の例を表6及び表7に示した。

【0107】

【表6】



比較例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリプロピレン (重量%)	90	90	90	90	90	90		
低分子量ポリプロ ピレン (重量%)							90	80
EVA(NUC3150) (重量%)	10							
EGMA (重量%)		10						
E/BA/MAN (重量%)			10					
EVAL (重量%)				10				
EAA (重量%)					10			
EBA (重量%)						10		
グラフト共重合体 2 A (重量%)							10	20
界面活性剤 A (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリプロピレン / グラフト 共重合体粘度比							0.04	0.04
747y1 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40℃	30 16	27 10	31 11	27 10	29 10	29 11	15 9	15 9
荷重たわみ (℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	108	110	109	110	110	109	105	105
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	116 116	146 146	157 151	136 141	163 161	176 183	197 197	197 197
外観	○	○	○	○	○	○	○	○

【0108】

【表7】

29

30

比較例番号	9	10	11	12	13	14	15	16
ポリプロピレン (重量%)	90	90	90	90	90	90		
低分子量ポリプロ ピレン (重量%)							90	80
EVA(NUC3150) (重量%)	10							
EGMA (重量%)		10						
E/EA/MAN (重量%)			10					
EVAL (重量%)				10				
EAA (重量%)					10			
EBA (重量%)						10		
グラフト共重合体 2A (重量%)							10	20
界面活性剤C (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリプロピレン / グラフト 共重合体粘度比							0.04	0.04
7/10ット 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40℃	30 16	27 10	31 11	27 10	29 10	29 11	15 9	15 9
荷重たわみ (℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	108	110	109	110	110	109	105	105
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	111 111	141 141	152 146	131 136	158 156	171 178	192 192	192 192
外観	○	○	○	○	○	○	○	○

【0109】なお、表中の略号は次の共重合体及び単量体を示す。

EVA (NUC3150) : エチレンービニルアセテート共重合体、酢酸ビニル20%含有 (商品名: 日本ユニカー (株) 社製)

EGMA : エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリレート15%含有

E/EA/MAN : エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体、エチルアクリレート15%、無水マレイン酸3%含有

EVAL : エチレンービニルアルコール共重合体、ビニルアルコール20%含有

EAA : エチレンーアクリル酸共重合体、アクリル酸15%含有

EBA : エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチルアクリレート25%含有 (商品名、日石レクスロンE EA、A4250)

低分子量ポリプロピレン: 「日石ポリプロ」630Gに「パーブチルP」 (商品名: 日本油脂 (株) 社製) を0.05重量%混ぜ、200℃で混練することによって

低分子量化し、熔融粘度を低下させた物。

【0110】表6及び表7に示したように、多相構造グラフト共重合体を用いない場合、又は多相構造グラフト共重合体を用いても熔融粘度比が0.05以下の場合

(比較例1~16の熱可塑性樹脂組成物) には、いずれも表面固有抵抗値が高く、帯電防止性に欠ける。

(実施例23~42) 実施例1において、ポリプロピレンをポリアミド樹脂「UBE ナイロン1022B」

(宇部興産 (株) 製の商品名)、ポリフェニレンエーテル樹脂「ノリルPPO534」 (日本ジーイープラスチック (株) 製の商品名)、芳香族ポリエステル樹脂「ジュラネックス2002」 (ポリプラスチック (株) 製の商品名)、ポリカーボネート樹脂「パンライトL1250」 (帝人化成 (株) 製の商品名)、ポリオキシメチレン樹脂「ジュラコンM90」 (ポリプラスチック (株) 製の商品名)、ポリフェニレンサルファイド樹脂「フォートロンKPS」 (呉羽化学工業 (株) 製の商品名)、ポリアリレート樹脂「UポリマーP1001」 (ユニチカ (株) 製の商品名)、スチレンーアクリロニトリル共重合体 (重量比: 90/10、数平均重合

度900)、ポリエチレン「スミカセンG401」(住友化学工業(株)製の商品名)に変更した例を表8に示す。

\*

実施例番号	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
ポリミド (重量%)	90	85								
ポリフェニレンエーテル (重量%)			90							
芳香族ポリエステル (重量%)				90						
ポリカーボネート (重量%)					90					
ポリオキシナフレン (重量%)						90				
ポリフェニレンサルファイド (重量%)							90			
ポリリレート (重量%)								90		
フッ素ポリオキシナフレン 共 重合体 (重量%)									90	
ポリエチレン (重量%)										90
グラフト共重合体 2A (重量%)	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10
界面活性剤 F G (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熱可塑性樹脂/グラ フト共重合体粘度比	4.00	4.00	3.81	3.52	3.53	4.50	4.40	4.55	4.56	4.20
アイソット 常温 Kg/cm <sup>2</sup> -40℃	17 10	23 15	20 11	26 16	28 41	19 8	21 11	23 11	6 4	28 80
荷重たわみ(℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	59	60	153	72	123	101	185	154	72	45
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後(×10 <sup>11</sup> )	1.2 1.2	1.3 1.2	1.1 1.3	1.1 1.2	1.3 1.3	1.2 1.3	1.0 1.1	1.2 1.2	1.1 1.3	1.2 1.3
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0112】なお、表中の略号は次の化合物を示す。

界面活性剤 F: ポリエチレングリコールトリデシルエーテル

界面活性剤 G: ポリエチレングリコールセチルエーテル

また、界面活性剤を下記の物に変えた結果を表9に示

す。

界面活性剤 H: ソジウムラウリルホスフェート

界面活性剤 I: ソジウムステアリルエーテルホスフェート

【0113】

【表9】

実施例番号	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
ポリマ (重量%)	90	85								
ポリフェニレンエーテル (重量%)			90							
芳香族ポリエステル (重量%)				90						
ポリカーボネート (重量%)					90					
ポリオキシナフレン (重量%)						90				
ポリフェニレンチオエーテル (重量%)							90			
ポリアラート (重量%)								90		
ポリオキシナフレン 共 重合体 (重量%)									90	
ポリオキシナフレン (重量%)										90
グラフト共重合体 2A (重量%)	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10
界面活性剤 H I (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熱可塑性樹脂/グラ フト共重合体粘度比	4.00	4.00	3.81	3.52	3.53	4.50	4.40	4.55	4.56	4.20
アイゾット 常温 Kg/cm <sup>2</sup> -40℃	17 10	23 15	20 11	26 16	NB 41	19 8	21 11	23 11	6 4	NB 60
荷重たわみ (℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	58	60	153	72	123	101	185	154	72	45
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	0.7 0.7	0.8 0.7	0.6 0.8	0.6 0.7	0.8 0.8	0.7 0.8	0.5 0.6	0.7 0.7	0.6 0.8	0.7 0.8
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0114】表8及び表9に示したように、実施例23～42では、帯電防止性が良く、耐衝撃性や耐熱性に優れるとともに、成形品の外観も良好である。

(比較例17～27) 上記実施例の多相構造グラフト共

重合体を用いない例、界面活性剤(3)を用いない例、を表10及び表11に示す。

【0115】

【表10】

比較例番号	17	18	19	20	21	22
ポリプロピレン (重量%)	90	100				
ポリアミド (重量%)			90			
ポリフェニレンエーテル (重量%)				100		
芳香族ポリエステル (重量%)					90	
ポリカーボネート (重量%)						100
ポリオキシナフレン (重量%)						
ポリフェニレンサルファイド (重量%)						
ポリアリレート (重量%)						
アクリロニトリル-スチレン 共 重合体 (重量%)						
ポリエチレン (重量%)						
グラフト共重合体 2A (重量%)	10		10		10	
界面活性剤 A (重量%)		0.2		0.2		0.2
モノグレート (重量%)	0.2				0.2	
74ゾット 常温 Kg cm/cm <sup>2</sup> -40℃	30 16	27 14	17 10	20 11	26 16	NB 41
荷重たわみ (℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	103	117	56	150	69	120
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	150 150	1.9 116	166 166	1.9 115	150 150	1.9 126
外観	○	×	○	×	○	×

【0116】

【表11】

比較例番号	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
ポリプロピレン (重量%)					
ポリメチル (重量%)					
ポリフェニレンエーテル (重量%)					
芳香族ポリエステル (重量%)					
ポリカーボネート (重量%)					
ポリメチルシロレン (重量%)	90				
ポリフェニレンチオエーテル (重量%)		100			
ポリアリレート (重量%)			90		
アクリロニトリル-スチレン 共 重合体 (重量%)				100	
ポリエチレン (重量%)					90
グラフト共重合体 2 A (重量%)	10		10		10
界面活性剤 A (重量%)		0.2		0.2	
モノグリセリド (重量%)			0.2		
71ソフト 常温 Kg/cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> -40℃	19 8	21 11	23 11	6 4	NB 60
荷重たわみ (℃) 18.6Kg/cm <sup>2</sup>	98	182	151	69	42
表面固有抵抗値 成形直後 水洗後 (×10 <sup>11</sup> )	159 159	1.7 134	150 150	138 138	169 171
外観	○	×	○	×	○

【0117】なお、表中の界面活性剤A及びモノグリセリドは前述したものである。表10及び表11に示したように、多相構造グラフト共重合体を用いない場合、又

は界面活性剤を用いない場合(比較例17~27)には、表面固有抵抗値の初期値又は水洗後の値が高くなり、成形品の外観が不良になる。

【0118】以上のことより、帯電性のある熱可塑性樹脂(1)に特定の多相構造熱可塑性樹脂(2)及び界面活性剤(3)をブレンドした本発明の熱可塑性樹脂組成物は、帯電防止性能に優れ、耐衝撃性、耐熱性、及び成形性に優れた組成物である。これに対し、比較例のものは帯電防止性能又は外観が悪く、性能が不十分である。

10 【0119】なお、前記実施態様より把握される請求項以外の技術的思想について、以下にその効果とともに記載する。

(1) α-オレフィン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが化学的に結合した共重合体がグラフト共重合体である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。この構成により、界面活性剤との相互作用を改善して熱可塑性樹脂組成物の帯電防止性を高めることができる。

20 (2) アニオン系界面活性剤が前記一般式化11、化12又は化14である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。この構成により、熱可塑性樹脂組成物の帯電防止性と耐熱性とをバランス良く発揮させることができる。

【0120】

【発明の効果】以上詳述したように、第1の発明及び第2の発明によれば、成形後初期における帯電防止性及びその持続性に優れているという効果を奏する。しかも、熱可塑性樹脂が有する耐衝撃性等の機械的物性、耐熱性、成形性等の物性を維持でき、成形品表面の外観を良好に保持できるという効果を奏する。

30 【0121】第3の発明によれば、樹脂成形品が第1又は第2の発明の熱可塑性樹脂組成物から容易に成形でき、得られた成形品は熱可塑性樹脂組成物のもつ帯電防止性等の特性を十分に発揮できる。従って、この発明の成形品は、特に家電製品の本体、雑貨品の容器、自動車用部品、建築用部材等として好適に利用できる。